

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302013

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

---

(51)Int.Cl. C01C 1/02

B01J 23/38

H01L 21/02

// H01L 21/205

---

(21)Application number : 10-050893 (71)Applicant : OSAKA OXYGEN IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.1998 (72)Inventor : NAKAMURA MASAKAZU  
OKI ATSUSHI  
KIMOTO MASAHIRO  
KOURA TERUMASA  
KIJIMA TAKAHIKO

---

(30)Priority

Priority number : 10 39050 Priority date : 20.02.1998 Priority country : JP

---

(54) HIGH PURITY AMMONIA USED FOR COMPOUND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high purity product useful for the production of a compd. semiconductor device by controlling the total CO<sub>2</sub> amt. of isolated CO<sub>2</sub> and the CO<sub>2</sub> component in ammonium carbamate and/or ammonium hydrogen carbonate to be a specified amt. or smaller.

SOLUTION: Ammonia is heated at a temp. of  $\geq 150^{\circ}$  C and under a pressure of  $\geq 3$  kg



G/cm<sup>2</sup> to partially decompose to form hydrogen. The obtd. hydrogen- contg. ammonia is brought into contact with a noble metal catalyst so as to allow CO<sub>2</sub> in the ammonia and the CO<sub>2</sub> component produced by equilibrium dissociation of ammonium carbamate and/or ammonium hydrogen carbonate to react with hydrogen gas to form methane. The obtd. methane is removed in a distillation tower to control the total CO<sub>2</sub> amt. of the isolated CO<sub>2</sub> and the CO<sub>2</sub> component in ammonium carbamate and/or ammonium hydrogen carbonate to  $\leq 3$  mol ppm, preferably  $\leq 1$  mol ppm. Thereby, the high purity ammonia which can improve electric characteristics of a LED and LD can be obtd.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302013

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 C 1/02

C 0 1 C 1/02

E

B 0 1 J 23/38

B 0 1 J 23/38

M

H 0 1 L 21/02

H 0 1 L 21/02

Z

// H 0 1 L 21/205

21/205

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-50893

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月3日

(31) 優先権主張番号 特願平10-39050

(32) 優先日 平10(1998) 2月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000205513

大阪酸素工業株式会社

大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号

住友生命新大阪北ビル

(72) 発明者 中村 雅一

大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号

住友生命新大阪北ビル 大阪酸素工業株式  
会社内

(72) 発明者 大木 厚志

大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号

住友生命新大阪北ビル 大阪酸素工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

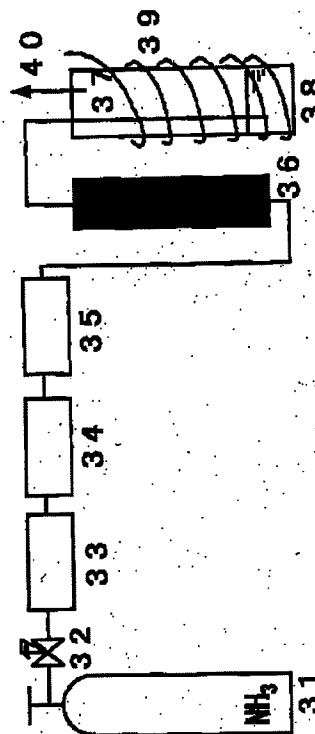
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体デバイスに使用される高純度アンモニア

(57) 【要約】

【課題】 化合物半導体に用いる高純度アンモニア

【解決手段】  $\text{CO}_2$  として及びカルバミン酸アンモニウム中の  $\text{CO}_2$  成分としての合計  $\text{CO}_2$  が 3 モル ppm 以下を含む化合物半導体デバイスに使用されるアンモニア。





**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 単離している $\text{CO}_2$ として及びカルバミン酸アンモニウム及び／又は炭酸水素アンモニウム中の $\text{CO}_2$ 成分としての合計 $\text{CO}_2$ が3モルppm以下を含む化合物半導体デバイスに使用されるアンモニア。

**【請求項2】** 前記合計 $\text{CO}_2$ が1モルppm以下である請求項1のアンモニア。

**【請求項3】** 前記合計 $\text{CO}_2$ が0.3モルppm以下である請求項1のアンモニア。

**【請求項4】** アンモニアを150℃以上の温度及び3kg・G/cm<sup>2</sup>以上の圧力で加熱し、アンモニアの1部を分解して水素を形成し、次いでその水素含有アンモニアを貴金属触媒と接触させ、そのアンモニア中に含まれる $\text{CO}_2$ 並びにカルバミン酸アンモニウム及び／又は炭酸水素アンモニウムから平衡解離した二酸化炭素と前記水素ガスとを反応させてメタンを形成し、そのメタンを蒸留塔で除去することを含む単離している $\text{CO}_2$ として及びカルバミン酸アンモニウム及び／又は炭酸水素アンモニウム中の $\text{CO}_2$ 成分としての合計 $\text{CO}_2$ が3モルppm以下含む化合物半導体デバイスに使用されるアンモニアを製造する方法。

**【請求項5】** 二酸化炭素濃度を低減する代替として一酸化炭素をアンモニアにおける気層温度に換算して100molppm以上あることを特徴とする高純度アンモニア。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、化合物半導体の製造に使用される高純度アンモニアに関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来、一般的な化学合成、化学的処理等においてアンモニアは多く使用されている。一般に化学合成において高純度のアンモニアの必要度が高く、そのためにアンモニアの精製について多くの特許が出願され、公開や公告されている。一般の化学合成に必要なアンモニアの純度は99.9%程度である。

**【0003】** 例えば特公平7-61860号公報には (a) アンモニアガス中に不純物として存在する $\text{CO}_2$ を $\text{NH}_3$ と反応させカルバミン酸アンモニウムを形成し、(b) そのカルバミン酸アンモニウムをフィルターにより除去し、(c) その後残留 $\text{CO}_2$ を固型アルカリ槽を通過させることを特徴とするアンモニアガスの精製方法が開示されている。

**【0004】** 特公平7-61860では (b) 工程で $\text{CO}_2$ は130ppmまで減少させることが記載されているが最終の (c) 工程後の $\text{CO}_2$ 濃度についてまったく記載がない。しかし (c) 工程では固型のアルカリ槽に $\text{CO}_2$ 含有アンモニアガスを通過させるのであるから、常識的に $\text{CO}_2$ ガスが数ppmの単位まで減少させることは到底不可能であろう。

**【0005】** 7-61800号記載の発明はあくまで一般的に化学合成用に使用されるアンモニアガスの精製に関する。

**【0006】** 最近の電気製品の小型化にともない半導体も又超小型化され、半導体中の配線の間隔が数サブミクロン単位ということもあり得る。従って半導体の製造に使用される各種ガス中に水分や $\text{CO}_2$ が含まれないことが重要となる。 $\text{CO}_2$ は分解して導線を酸化する性能がある。

**【0007】** そのため化合物半導体に使用されるアンモニア中に含まれる $\text{CO}_2$ を数ppm以下であることが必要となる。

**【0008】** 業界では数ppm以下の $\text{CO}_2$ を含む化合物半導体使用のための高純度アンモニアガスは市販されている。しかし現在市販されている化合物半導体の99.9995%程度のアンモニアガスは、単離している $\text{CO}_2$ のみに着目しており、単離している $\text{CO}_2$ 濃度のみが減少している。しかしアンモニア中に溶解しているカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムから平衡解離する $\text{CO}_2$ について業界誰も注目していなかった。

**【0009】** 従って窒素を原料3-5族化合物半導体エピタキシャル気層成長法で形成されるGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>NやAlGa<sub>0.5</sub>Nなどの化合物半導体デバイスにおいて、現在市販されている高純度アンモニアでは、その電気的特性は満足行くものではなかった。またデバイス特性はアンモニアの原料に依存性があり、酸素や水分を除去できる精製装置を使用しても再現性が得られない。

**【0010】** 窒素原料としてアンモニアが用いられる3-5族化合物半導体エピタキシャル気層成長法で形成されるGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>NやAlGa<sub>0.5</sub>Nなどの化合物半導体デバイスにおいて、水分や酸素濃度の少ない高純度アンモニアを使用しまた水素雰囲気下で高温成膜プロセスにもかかわらず酸素原子不純物が結晶中に混入するために電気的特性が著しく低下していた。

**【0011】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明者は、その原因となる不純物成分が、アンモニア中の二酸化炭素であることを明らかにし、またその二酸化炭素の発生源がアンモニア中のカルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどから平衡解離していることを併せて明らかにしその二酸化炭素、低減を図るべく高純度アンモニアを開発した。

**【0012】** またアンモニア中の二酸化炭素と一酸化炭素を計測し、酸化に関する平衡論的な観点から低減すべきアンモニア中の二酸化炭素濃度を算出し、最終的に実デバイスを作製し、電気的特性の結果から成膜プロセスに使用されるアンモニア中に許容される二酸化炭素の濃度を明らかにし、その濃度以下までに精製した高純度アンモニアを提供するものである。



【0013】 $\text{NH}_3$ に溶解しているカルバミン酸アンモニウムは、化合物半導体の製造工程において、 $\text{NH}_3$ を加熱すると分解して $\text{CO}_2$ を形成する。

【0014】さらに $\text{NH}_3$ 中に溶解しているカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムは下記のような重大な欠点をもたらすことを本発明者は発見した。化合物半導体の製造において使用する $\text{NH}_3$ 中の $\text{CO}_2$ が少ない程好ましく、 $\text{CO}_2$ が多いと半導体の性能は低下するが、もう一つ重要なことは $\text{NH}_3$ 中の $\text{CO}_2$ の量がほぼ一定となることである。 $\text{NH}_3$ 中の $\text{CO}_2$ の量が一定でない、製造された化合物半導体のロット毎の性能が異なる。これはその半導体のユーザーに取ってもっとも好ましくないことである。今 $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムがタンクから出ていく $\text{NH}_3$ ガス中の $\text{CO}_2$ 濃度が変化することを説明する。

【0015】一般に図1に示されるようにアンモニアはタンク1から発生する場合ヒーター10によって水浴9で温められる。しかし $\text{NH}_3$ ガス発生中に $\text{NH}_3$ のガス化にともなうタンクの温度が低下する可能性がある。タンクの温度が一定ならばタンクから出ていく $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムは一定の溶解度となり、タンクから出ていく $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムの濃度は一定となる。

【0016】使用中にタンクの温度、すなわちタンク中の $\text{NH}_3$ の温度が低下すると $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムの溶解度が高くなり、同時に濃度も高くなる。タンクは1日数時間使用し、何日間も使用するので $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムは徐々に濃縮されていく結果となる。従って徐々にではあるがタンクから出ていく $\text{NH}_3$ 中のカルバミン酸アンモニウムの濃度が高くなり、これが得られた化合物半導体の性能が一定とならない原因となる。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は、3-5族化合物半導体などを初めとする半導体デバイスの製造に対して、窒素原子材料として用いられるアンモニアにおいて、成膜プロセスにおいて酸素原子不純物として結晶中に混入し電気的特性を著しく低下させる不純物成分が、アンモニア中の二酸化炭素であることを見出した。またその二酸化炭素の発生源がアンモニア中のカルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどから平衡解離していることを併せて見出し、二酸化炭素、の低減を図った高純度アンモニアを発明したことに係わる。

【0018】より詳細には、窒素原料としてアンモニアを用いる、3-5族化合物半導体エピタキシャル成長により形成される $\text{GaN}$ 、 $\text{InGaN}$ や $\text{AlGaIn}$ などの化合物半導体デバイスにおいて、LED (Light Emitting Diode) やLD (Laser Diode) などの電気的特性を著しく向上させることを目的とし、アンモニアガス中の二酸化炭素を大幅に低減し

た高純度アンモニアに関する。

【0019】本発明は、単離している $\text{CO}_2$ として及びカルバミン酸アンモニウム及び/又は炭酸水素アンモニウム中の $\text{CO}_2$ 成分としての合計 $\text{CO}_2$ が3モルppm以下、好ましくは1モルppm以下、より好ましくは0.3モルppm以下を含む化合物半導体デバイスに使用されるアンモニアに関する。

【0020】本発明は、又アンモニアを150℃以上の温度に好ましくは300~350℃の温度及び3kg・G/cm<sup>2</sup>以上の圧力で加熱し、アンモニアの1部を分解して水素を形成し、次いでその水素含有アンモニアをニッケル-ルテニウム合金等の貴金属触媒と接触させ、そのアンモニア中に含まれる $\text{CO}_2$ 並びにカルバミン酸アンモニウム及び/又は炭酸水素アンモニウムから平衡解離した二酸化炭素と前記水素ガスを反応させてメタンを形成し、そのメタンを蒸留塔で除去することを含む単離している $\text{CO}_2$ として及びカルバミン酸アンモニウム及び/又は炭酸水素アンモニウム中の $\text{CO}_2$ 成分としての合計 $\text{CO}_2$ が3モルppm以下を含む化合物半導体デバイスに使用されるアンモニアを製造する方法に関する。

【0021】本発明は、又二酸化炭素濃度を低減する代替として一酸化炭素をアンモニアにおける気層温度に換算して100molppm以上あることを特徴とする高純度アンモニアに関する。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0023】図2にアンモニア中のカルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、二酸化炭素の総濃度を計測した実験図を示す。用いたアンモニア1は市販されている高純度アンモニアである。純度は99.9995%であり二酸化炭素の保証値は0.5molppm以下(以下はppm表示とする)のものである。アンモニア1を圧力調整器2で圧力調整し、マスフローコントローラー3で流量を1、10、20L/min調整し、予熱器4、触媒5を通過させ、二酸化炭素ならびカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムを解離させた二酸化炭素をアンモニアの自己分解で精製する水素で全てメタン化させ、一部を調圧弁7を介して、分析計(FID:Flame ionization detector)6に導入しメタンとしてその濃度を計測した。その他の不必要なガスは、バルブ8を介して排気した。アンモニア1は容器ごとウォーターバス9に浸水させ、水温をヒーター10で25℃一定に保っている。11は予熱器4に入る前のアンモニア中の単離している $\text{CO}_2$ 濃度を測定する分析計である。

【0024】市販されている、99.9995%の高純度アンモニア1を使用して上記の実験で得られた結果を



図3に示す。1、10、20L/minで供給した場合の二酸化炭素の濃度をメタン濃度換算した結果である。供給流量の増加に伴い、メタンの増加、すなわち二酸化炭素が増加していることが判った。一般に化合物半導体製造者は、一般にアンモニアを10リットル/分～20リットル/分の流量で使用するので、10～20リットル/分のアンモニア流量でも全CO<sub>2</sub>濃度が小さくなければならない。

【0025】メタン化して計測したのは、計測結果値をより正確にするためである。図2に示す実験系においてメタン化を行う触媒を除き、流量を変化させれば二酸化炭素の増加が直接観察できるが、本発明で指摘するように二酸化炭素は、アンモニアとカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムを生成するため、二酸化炭素を正確に濃度計測するための標準ガスが得られないのである。ために本実施例では、メタン化した結果を列挙した。

【0026】図4にアンモニア中のカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムから平衡解離する二酸化炭素ならび過飽和の二酸化炭素を除去するシステムを示す。粗原料アンモニア31、純度99%程度のものを用いて圧力調整器32で圧力、マスフローコントローラー33で流量を調整し、予熱器34、貴金属触媒35を介してカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムから平衡解離する二酸化炭素と過飽和の二酸化炭素をアンモニアの分解で生成する水素でメタンにする。メタンが生成するとともに水分が生成するが水分は、下流に設置された吸着塔36で吸着除去する。メタンと水素ならびアンモニアは、サイホン管37を伝わり蒸留塔38に導入される。蒸留塔38は冷却管39にて冷却されており、アンモニアを液化し、メタン、水素、またその他の低沸点成分を除去する。この方法により二酸化炭素<0.1ppb、メタン<0.1ppb以下の超高純度アンモニアが得られる。ここで示す二酸化炭素、メタン濃度とは、図1に示すシステムを通過させ、GC-API MS法(Gas chromatographic mass spectrometry)による高純度分析装置を使用して計測した結果である。文献ならび特許は既に公知のものである。またついでに本分析方法にて、本発明で開発された高純度アンモニア中の一酸化炭素は100ppb程度であることがわかった。

【0027】本発明の高純度アンモニア中の一酸化炭素濃度は、100ppb程度であることから、窒素原料としてアンモニアを用いる3-5族化合物半導体エピタキシャル気層成長法で形成されるGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>NやAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nなどの化合物半導体デバイス向け高純度アンモニアに求められる二酸化炭素の分圧すなわち酸化還元平衡圧をプロセス温度をおよそ500℃から1000℃の間の範囲を持たせ推測し試算すれば、数0.1～数1p

pb程度となるが、これはあくまでも平衡論の考えであり、実反応から確認する必要がある。そこで実際にデバイスを作製し、電気的特性を向上させるために必要なアンモニア中の二酸化炭素濃度を確認した。

【0028】試作デバイスは、青色LED、InGa<sub>0.5</sub>N/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nの単一量子井戸構造のInGa<sub>0.5</sub>Nをバンド間発光層にしたデバイスである。基板には、サファイアのC面(0001)を用いて、バッファ層にGa<sub>0.5</sub>N、以降n-Ga<sub>0.5</sub>N、n-Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N、InGa<sub>0.5</sub>N、P-Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N、P-Ga<sub>0.5</sub>Nを順次成膜し、最後アニールを施しp、n電極を形成し電気的特性を計測した。本発明による高純度アンモニアの使用流量は15L/minである。

【0029】図5に順電流20mA、温度25℃における発光出力を示す。主波長は、465nmである。本発明であるカルバミン酸アンモニウム並びに炭酸水素アンモニウムを平衡解離させ二酸化炭素を除去、過飽和の二酸化炭素を除去した高純度アンモニアを用いるとその二酸化炭素濃度が3ppm以下の高純度アンモニアを使用したときに従来を超えることができなかった発光出力が、二酸化炭素濃度の濃度に反比例して得られた。また発光出力のみならず二酸化炭素濃度が1ppmの時には、繰り返し行った評価における波長のシフト量が+5nm、1.0ppmの時には+2nmと非常に優れた単色光が得られた。

【0030】上記の手順を繰返して0.3molppmの時には1nmとさらに優れた単色光りが得られた。その結果は図6に示す。

【0031】図7に二酸化炭素濃度を低減する代替として二酸化炭素を酸化剤として働けなくするために一酸化炭素を添加した場合の効果を同デバイスの電気的特性で確認した結果を示す。アンモニア中の一酸化炭素を加えることで発光出力は従来と比較して向上するが、スペクトルの半値幅やシフトなどにおいては大きな改善は認められなかった。

【0032】

【作用】本発明に従えば窒素原料としてアンモニアを使用する3-5族化合物半導体エピタキシャル気層成長法で形成されるGa<sub>0.5</sub>N、InGa<sub>0.5</sub>NやAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nなどの化合物半導体デバイスの電気的特性を著しく向上させることが可能となる。

【0033】以上説明したようにアンモニア中に存在する二酸化炭素の化合物であるカルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウム中の二酸化炭素ならびもともと過飽和に存在する二酸化炭素を除去することによって、広範囲の使用条件においても二酸化炭素濃度が3molppm以下である本発明の高純度アンモニアを窒素原料に、アンモニアを用いる3-5族化合物半導体エピタキシャル成長により形成されるGa<sub>0.5</sub>N、InGa<sub>0.5</sub>NやAl<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nなどの化合物半導体デバイスに使用することにより



において、LEDやLDなどの電気的特性を著しく向上させる可能性を持つ。

【0034】請求項4の発明は、エピタキシャル成長により形成されるIn、Ga及びAl等は表1に示される条件では酸化されないことを発見した。

【0035】

【表1】

金属	$P_{CO}/P_{CO_2}$
In	1以上
Ga	$10^2$ 以上
Al	$10^{10}$ 以上

【0036】従って雰囲気中の $P_{CO}/P_{CO_2}$ を1以上にすべく、COをアンモニアに加えると化合物半導体を構成する金属の酸化が防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、アンモニアタンクの加熱の状態を示す概略図。

【図2】 図2はアンモニア中のカルバミン酸アンモニ

ウム等の濃度を計測した装置のフローシートである。

【図3】 図3はその計測結果を示すグラフ。

【図4】 図4はアンモニア中の絶対二酸化炭素を除去する装置の概略図。

【図5】 図5はInGaN/AlGaNの発光出力特性と高純度アンモニアの関係を示すグラフ。

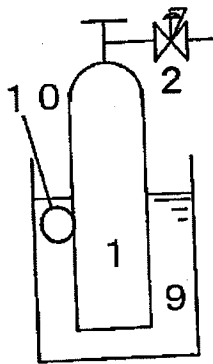
【図6】 図6はInGaN/AlGaNの発光出力特性と高純度アンモニアの関係を示すグラフ。

【図7】 図7はInGaN/AlGaNの発光出力特性と高純度アンモニア中の一酸化炭素濃度の関係を示すグラフ。

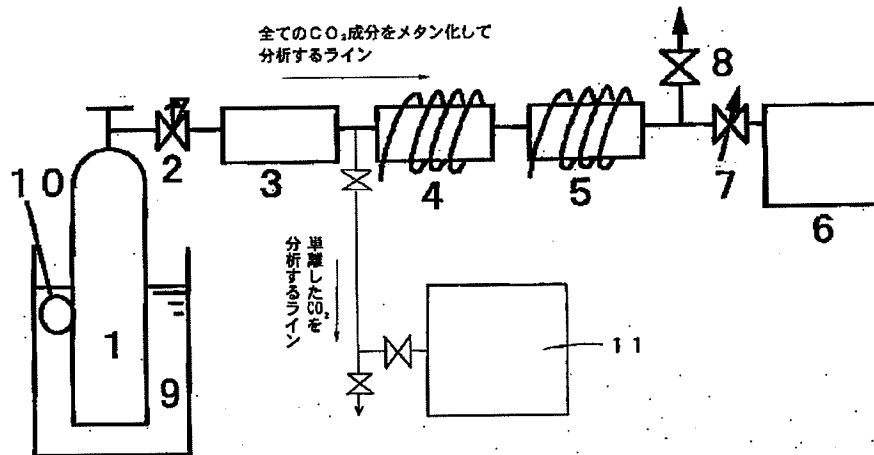
【符号の説明】

(1) 市販されている高純度アンモニア、(2) 圧力調整器、(3) マスフローコントローラー、(4) 予熱器、(5) 触媒、(6) 分析計、(7) 圧力調整弁、(8) 放出弁、(9) ウォーターバス、(10) 投げ込みヒーター、(11) 分析計、(31) 原料アンモニア、(32) 圧力調整器、(33) マスフローコントローラー、(34) 予熱器、(35) 触媒塔、(36) 吸着塔、(37) サイフォン管、(38) 蒸留塔、(39) 冷却管、(40) 放出管。

【図1】

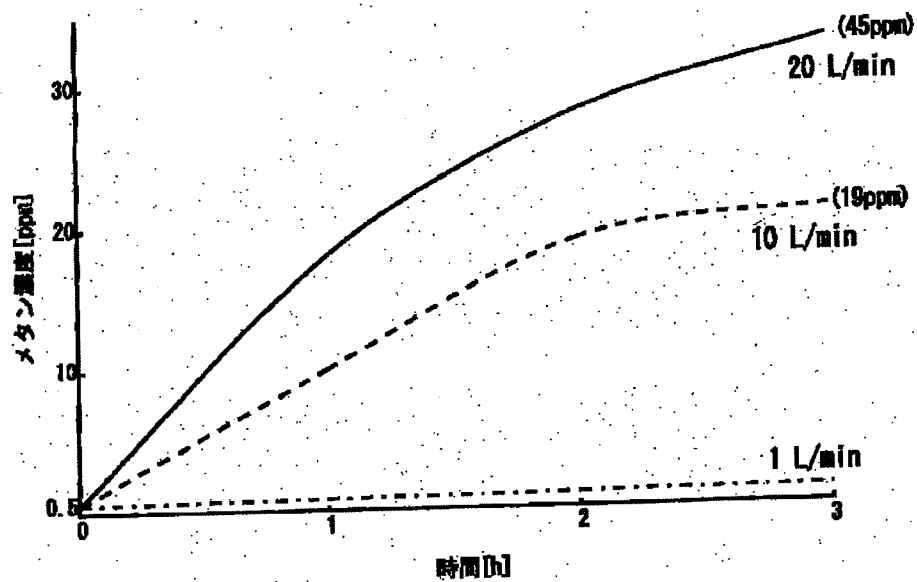


【図2】

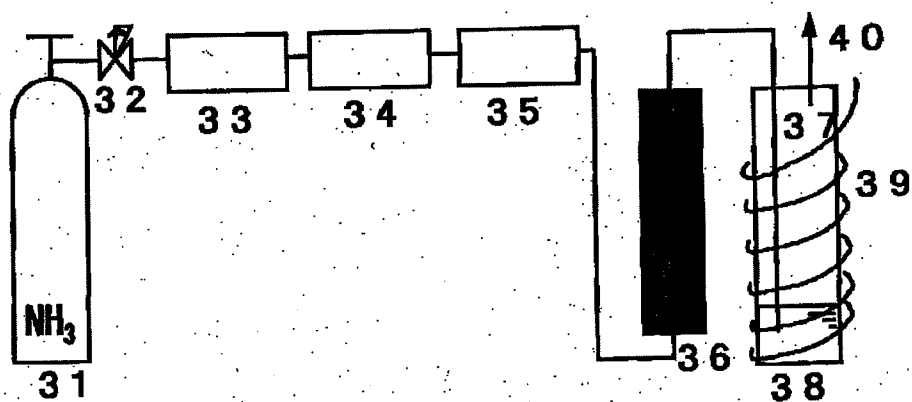




【図3】

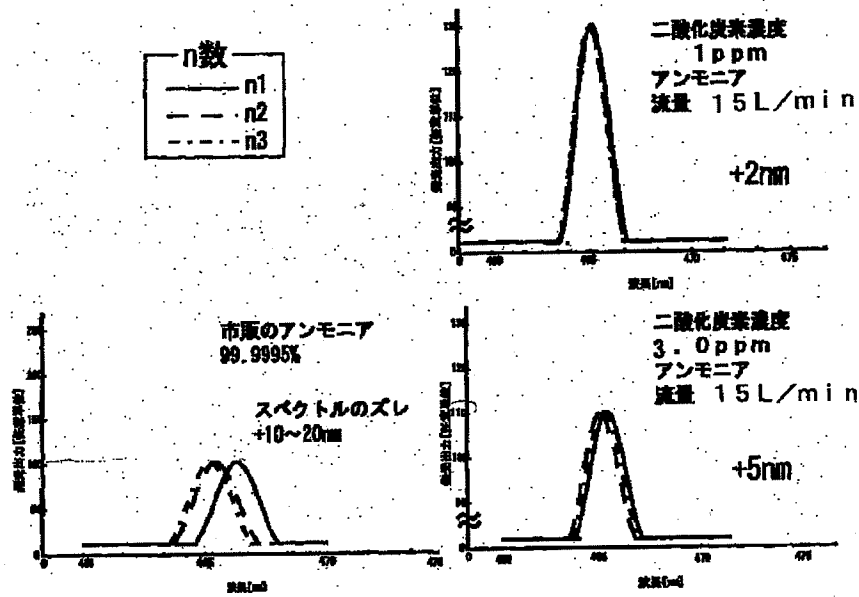


【図4】

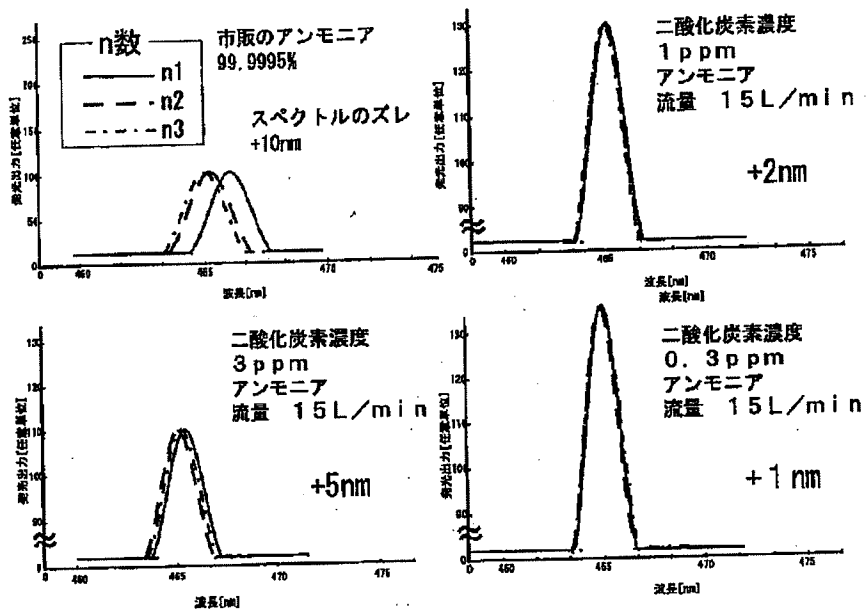




【図5】

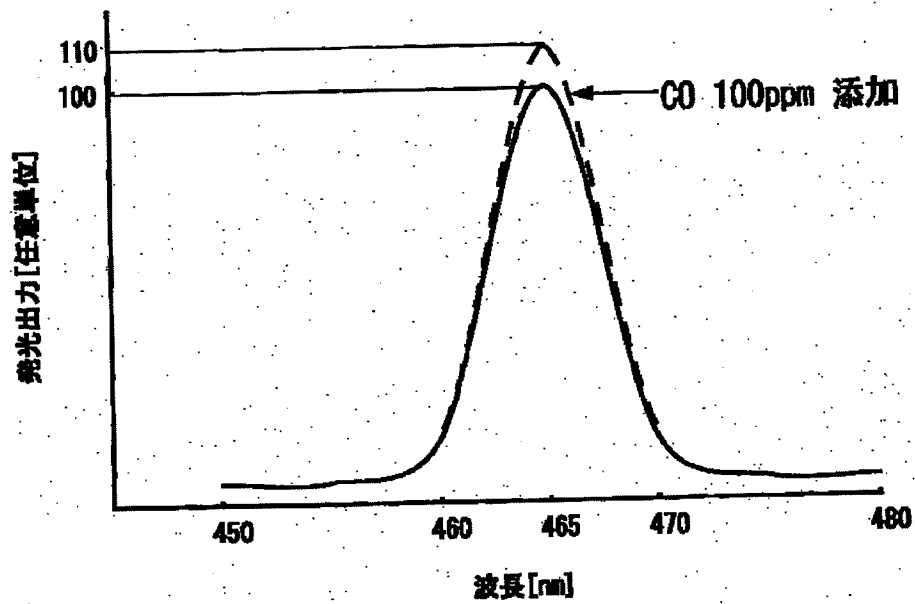


【図6】





【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 木本 雅裕  
大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号  
住友生命新大阪北ビル 大阪酸素工業株式  
会社内

(72)発明者 小浦 輝政  
大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号  
住友生命新大阪北ビル 大阪酸素工業株式  
会社内

(72)発明者 来島 貴彦  
大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番14号  
住友生命新大阪北ビル 大阪酸素工業株式  
会社内